



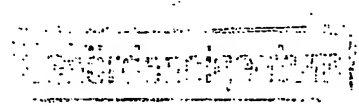
DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 32 37 632.4
㉑ Anmeldetag: 11. 10. 82
㉒ Offenlegungstag: 12. 4. 84

DE 3237632 A1

㉑ Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉒ Erfinder:
Penninger, Josef, Dr., 4000 Erkrath, DE



⑤ Verfahren zur Herstellung langkettiger linearer Wachsalkohole

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung langkettiger Wachsalkohole, bei dem man

a) lineare Alkanole der Formel $C_nH_{2n+1}OH$ (I) mit Bromwasserstoff, oder lineare 1-Alkancarbonsäuren der Formel $C_nH_{2n+1}COOH$ (II) in Gegenwart von Quecksilber-II-oxid mit Brom zu linearen 1-Bromalkanen der Formel $C_nH_{2n+1}Br$ (III) umsetzt,

b) die erhaltenen linearen 1-Bromalkane mit Triphenylphosphin zu den entsprechenden Phosphoniumsalzen der Formel $(C_6H_5)_3P^+C_nH_{2n+1}Br^-$ umsetzt.

c) die erhaltenen Phosphoniumsalze in Gegenwart einer starken Base in die Ylide der Formel $(C_6H_5)_3P = C_nH_{2n}$ (V) überführt,

d) die erhaltenen Ylide mit ω -Hydroxyalkanalen der Formel $HOCH_2(CH_2)_mCHO$ (VI) zu linearen Alkenolen der Formel $H_3C-(CH_2)_n-CH=CH-(CH_2OH)$ (VII) reagieren läßt und

e) die erhaltenen Alkenole katalytisch unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur zu den gewünschten Wachsalkoholen hydriert, wobei n eine ganze Zahl von 17 bis 21, m eine ganze Zahl von 7 bis 11 und die Summe von $n + m = 28$ ist.

DE 3237632 A1

ORIGINAL INSPECTED

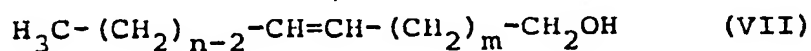
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung langkettiger linearer Wachsalkohole, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 5 a) lineare Alkanole der Formel $C_nH_{2n+1}OH$ (I) mit Bromwasserstoff, oder lineare 1-Alkancarbonsäuren der Formel $C_nH_{2n+1}COOH$ (II) in Gegenwart von Quecksilber-II-oxid mit Brom zu linearen 1-Bromalkanen der Formel $C_nH_{2n+1}Br$ (III) umsetzt,
- 10 b) die erhaltenen linearen 1-Bromalkane mit Triphenylphosphin zu den entsprechenden Phosphoniumsalzen der Formel $(C_6H_5)_3P^+C_nH_{2n+1}Br^-$ (IV) umsetzt,
- c) die erhaltenen Phosphoniumsalze in Gegenwart einer starken Base in die Ylide der Formel $(C_6H_5)_3P = C_nH_{2n}$ (V) überführt,
- 15 d) die erhaltenen Ylide mit ω -Hydroxyalkanalen der Formel $HOCH_2(CH_2)_mCHO$ (VI) zu linearen Alkanolen der Formel $H_3C-(CH_2)_{n-2}-CH=CH-(CH_2)_m-CH_2OH$ (VII) reagieren läßt und
- c) die erhaltenen Alkenole katalytisch unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur zu den gewünschten Wachsalkoholen hydriert,
- 20 wobei n eine ganze Zahl von 17 bis 21, m eine ganze Zahl von 7 bis 11 und die Summe von $n + m = 28$ ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die linearen Alkanole (I) in Gegenwart von Bromwasserstoff und Triphenylphosphin in einem Verfahrensschritt zu den Phosphoniumsalzen (IV) umsetzt.
- 25

...

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion von den linearen 1-Bromalkanen (III) zu den linearen Alkenolen (VII) in einem Verfahrensschritt durchführt.
- 5 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die linearen Alkanole (I) in Gegenwart von Bromwasserstoff, Triphenylphosphin und ω -Hydroxyalkanalen (VI) in einem Verfahrensschritt umsetzt.
- 10 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der Phosphoniumsalze in Acetonitril erfolgt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß als starke Basen Natriummethylat oder Kalium-tert.-butylat verwendet werden.
- 15 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung zum Ylid (V) in tert.-Butylmethylether erfolgt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkenole (VII) bei 20 - 80 °C und unter einem Wasserstoffdruck von 10 - 30 bar katalytisch zum Triacontanol hydriert werden.
- 20

9. Alkenole der Formel



- 25 in der n eine ganze Zahl von 17 bis 21, m eine ganze Zahl von 7 bis 11 und die Summe von $n + m = 28$ ist.

10. 10-Triacontenol

11. 13-Triacontenol

11.10.82

3237632

Henkelstraße 67

- 2.

4000 Düsseldorf, den 8. Oktober 1982

HENKEL KGaA

ZR-FE/Patente

Dr. Gla/Se/B

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6633

"Verfahren zur Herstellung langkettiger linearer Wachs- alkohole"

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung lang-
kettiger linearer Wachsalkohole, das von niederen li-
nearen Alkoholen oder niederen linearen 1-Alkancarbonsäu-
ren ausgeht und über eine Wittig-Reaktion mit ω -Hydroxyal-
kanalen zu linearen Alkenolen führt, die sich zu langket-
10 tigen linearen Alkanolen hydrieren lassen.

Langkettige lineare Alkanole mit endständiger OH-Gruppe,
insbesondere 1-Triacontanol, haben in den letzten Jahren
als Pflanzenwachstums-Regulatoren Bedeutung erlangt.

- 1-Triacontanol hat sich als wachstumsstimulierender Wirk-
15 stoff für Mais, Zuckerrohr, Tomaten, Gurken, Bohnen, Reis
und Zierpflanzen und bei der Aktivierung der Zellvermehr-
ung in Kläranlagen bestens bewährt. Einer breiten Anwen-
dung stand bisher vor allem der sehr hohe Preis des 1-
Triacontanols entgegen.

- 20 Die bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren gehen
jeweils über eine Vielzahl von Reaktionsschritten. So be-
nutzen W. Bleyberg und H. Ulrich (Chem. Ber. 64b (1931),
S. 2504) zur Darstellung von n-Triacontansäure, die durch
Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid oder durch katalyti-
25 sche Hydrierung der Säurefunktion in 1-Triacontanol über-
führt werden kann, das Malonesterverfahren, bei dem in
einer 6-stufigen Reaktionssequenz eine lineare Kohlen-
stoffkette um 2 Kohlenstoffatome verlängert werden kann.

....

11.10.80

3231032

Patentanmeldung D 6633

- 2 -

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

Ausgehend vom Methylester der Behensäure erhielten sie nach viermaliger Anwendung der Malonester-Reaktionssequenz (24 Reaktionsschritte) erstmals synthetische n-Triacontansäure. Angaben zur Gesamtausbeute wurden von den Autoren nicht gemacht.

Die aus technischer Sicht bisher interessanteste Synthese von N. R. Hunter et al (Org. Prep. and Proc. Int. 13 (1981), S. 19) führt in guter Ausbeute zur 13-Ketotriacontansäure, deren anschließende Reduktion nach bekannten Methoden dann 1-Triacontanol liefert. Im Zuge dieser Synthese wird ein Enamin des Cyclododecanons hergestellt und mit Stearinsäurechlorid unter Ringerweiterung umgesetzt, das erhaltene 2-Hexadecyl-1,3-cyclotetradecandion zur 13-Ketotriacontansäure gespalten, die Ketogruppe nach Clemmensen reduziert und anschließend die Säuregruppe mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert.

Auch das in der DE-OS 29 35 252 beschriebene Verfahren bedient sich der oben geschilderten Enaminsynthese. In diesem Falle wird aus Morpholin und Cyclohexanon das entsprechende Enamin hergestellt und mit Lignocerinsäurechlorid umgesetzt. Die Hydrolyse des Reaktionsproduktes führt zur 7-Ketotriacontansäure, aus der man durch Reduktion der Ketogruppe und der Säurefunktion das 1-Triacontanol erhält.

Für die Herstellung von 1-Triacontanol im großen Maßstab sind die genannten wie auch andere bekannte Verfahren zur Synthese endständig funktionalisierter langkettiger Kohlenwasserstoffverbindungen mit mehr als 22 Kohlenstoffatomen in der Kette nicht einsetzbar, da sie immer über eine Vielzahl von Zwischenstufen verlaufen, die sich zum Teil technisch äußerst schwierig gestalten. Die erforderlichen

...

BAD ORIGINAL

11.10.82

323/032

Patentanmeldung D 6633

- 3-5

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

Reagenzien sind ebenfalls oft technisch nicht anwendbar oder unwirtschaftlich. Zudem liegen die Gesamtausbeuten in allen bekannten Verfahren unter 40 %.

Demgegenüber hat die vorliegende Erfindung zum Ziel, langkettige lineare Wachsalkohole aus einfacheren, leicht zugänglichen Chemikalien aufzubauen. Dabei sollten wenige Reaktionsschritte unter Vermeidung der Bildung größerer Mengen an Nebenprodukten zu reinen Wachsalkoholen der gewünschten Kohlenstoffzahl führen.

10 Es wurde gefunden, daß langkettige lineare Wachsalkohole, besonders 1-Triacontanol, aus niederen linearen Alkanolen oder niederen Alkancarbonsäuren und ω -Hydroxyalkanolen durch Wittig-Reaktion in überraschend hoher Ausbeute und Reinheit erhalten werden können.

15 Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung langkettiger linearer Wachsalkohole, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) lineare Alkanole der Formel $C_nH_{2n+1}OH$ (I) mit Bromwasserstoff, oder lineare 1-Alkancarbonsäuren der Formel $C_nH_{2n+1}COOH$ (II) in Gegenwart von Quecksilber-II-oxid mit Brom zu linearen 1-Bromalkanen der Formel $C_nH_{2n+1}Br$ (III) umsetzt,

b) die erhaltenen linearen 1-Bromalkane mit Triphenylphosphin zu den entsprechenden Phosphoniumsalzen der Formel $(C_6H_5)_3P^+C_nH_{2n+1}Br^-$ (IV) umsetzt,

c) die erhaltenen Phosphoniumsalze in Gegenwart einer starken Base in die Ylide der Formel $(C_6H_5)_3P = C_nH_{2n}$ (V) überführt,

...

d) die erhaltenen Ylide mit ω -Hydroxyalkanolen der Formel $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_m\text{CHO}$ (VI) zu linearen Alkenolen der Formel $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_2\text{OH}$ (VII) reagieren läßt und

- 5 e) die erhaltenen Alkenole katalytisch unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur zu den gewünschten Wachsalkoholen hydriert,

wobei n eine ganze Zahl von 17 bis 21, m eine ganze Zahl von 7 bis 11 und die Summe von $n + m = 28$ ist.

- 10 In dieser Reaktionsfolge kann das Bromalkan (III) aus dem entsprechenden Alkanol (I) durch Substitution der Hydroxylfunktion durch Bromid mit gasförmigem Bromwasserstoff oder wäßriger Bromwasserstofflösung bei 130 bis 160 °C oder aus der nächsthöheren homologen Alkancarbonsäure (II) im Zuge
15 einer decarboxylierenden Bromierung nach Hunsdiecker hergestellt werden. Die Herstellung der quaternären Phosphoniumsalze (IV) erfolgt mit Triphenylphosphin in einem polaren Lösungsmittel, vorzugsweise Acetonitril. Die Phosphoniumsalze werden anschließend mit einer starken Base,
20 vorzugsweise mit Natriummethylat oder Kalium-tert.-butylat, in einem polaren Lösungsmittel, vorzugsweise tert.-Butylmethylether, zu Yliden (V) umgesetzt, die mit den ω -Hydroxyalkanolen (VI) in einer Wittig-Reaktion zu den Alkenolen (VII) reagieren. Die langkettigen Alkenole (VII) werden im
25 Autoklaven in Gegenwart eines Hydrierkatalysators unter üblichen Bedingungen, beispielsweise bei 20 - 80 °C und 10 - 30 bar Wasserstoffdruck im Verlauf von 1 - 5 Stunden, zu den gewünschten Wachsalkoholen hydriert.

BAD ORIGINAL

Langkettige lineare Wachsalkohole sind so in hoher Reinheit und in guten Ausbeuten zugänglich. Beispielsweise läßt sich 1-Triacontanol aus 1-Eicosanol und 10-Hydroxydecanal in einer Ausbeute von 66 % der Theorie und in
5 100prozentiger Reinheit herstellen.

Die im Verfahrensschritt d) verwendeten ω -Hydroxyalkanale können durch reduktive Ozonolyse geeigneter ungesättigter, vorzugsweise einfach ungesättigter Fettalkohole erhalten werden. Auf diesem Wege ist beispielsweise 10-Hydroxy-
10 decanal aus Undecylalkohol und 13-Hydroxytridecanal aus Erucylalkohol.

In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden mehrere aufeinanderfolgende Reaktionen ohne Isolierung der Zwischenprodukte in einem Verfahrensschritt durchgeführt. So ist es nicht notwendig, bei der
15 Herstellung der Phosphoniumsalze (IV) aus dem linearen Alkanol (I) das Bromalkan (III) zu isolieren; die Herstellung des Phosphoniumsalzes kann auch im Eintopfverfahren durchgeführt werden.

20 Auch die Herstellung der Alkenole (VII) aus den 1-Bromalkanen (III) kann in einem Verfahrensschritt erfolgen.

Schließlich ist es sogar möglich, die Alkenole (VII) direkt aus den Alkanolen (I) im Eintopfverfahren herzustellen.

25 Die aus der Stufe d) des erfindungsgemäßen Verfahrens resultierenden Alkenole (VII) stellen neue Stoffe dar.

...

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß langkettige lineare Wachsalkohole auf einem bisher nicht bekannten kurzen Reaktionsweg herstellbar sind. Die einzelnen Reaktionsschritte sind technisch
5 problemlos durchzuführen. Alle eingesetzten Chemikalien können in großen Mengen preiswert zur Verfügung gestellt werden und sind im technischen Maßstab ebenso problemlos anwendbar. Das erfindungsgemäße Verfahren ist vor allem dadurch vorteilhaft, daß im Verlauf der Synthese keine
10 Ketonsäureester als Zwischenstufe erhalten werden, die nur durch chemisch aufwendige Methoden zu gesättigten Carbonsäureestern reduziert werden können. Im Gegensatz dazu können die nach dem beanspruchten Verfahren erhaltenen Alkenole (VII) in einfacher Weise durch Hydrierung
15 direkt in das 1-Triacontanol überführt werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert.

...

Beispiel 1A) Herstellung von 1-Bromeicosan

- In 0,5 Mol 1-Eicosanol wurde bei 130 °C gasförmiger Bromwasserstoff eingeleitet. Nach 2 1/2 Stunden war die
5 Umsetzung beendet. Das Reaktionsprodukt wurde in Ether gelöst, mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung neutral gewaschen, die etherische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet, eingeeengt und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert.
- 10 Ausbeute: 90 % d. Th.
Fp. 37 °C; Sdp. 175 °C/1,3 mbar.

B) Herstellung von Eicosyltriphenylphosphoniumbromid

- 0,3 Mol Triphenylphosphin und 0,3 Mol 1-Bromeicosan in 300 ml Acetonitril wurden 40 Stunden lang zum Rückfluß-
15 kochen erhitzt. Anschließend wurde die Lösung auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt. Das Phosphoniumsalz wurde durch Zugabe von Ether ausgefällt und abfiltriert.
- Ausbeute: 95 % d. Th.
Fp. 104 °C.

20 C. Herstellung von 10-Triacontenol

- Unter Rühren wurde zu einer Lösung von 0,1 Mol Natrium-methylat in 16 ml Methanol und 100 ml tert.-Butylmethylether bei 5 °C 0,1 Mol Eicosyltriphenylphosphoniumbromid in kleinen Portionen zugegeben. Nach beendeter Zugabe
25 wurde die Mischung 1 Stunde lang bei 20 °C gerührt und danach 5 Minuten lang auf 40 °C erwärmt. In die auf 10 °C abgekühlte Mischung wurde im Verlauf von 30 Minuten eine Lösung von 0,1 Mol 10-Hydroxydecanal in 100 ml tert.-Butylmethylether getropft. Das Gemisch wurde 20
30 Stunden lang bei 50 °C gerührt. Danach wurde die Lösung in 400 ml Wasser gegossen. Das Gemisch wurde mit Ether

...

extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Ethers wurde das rohe 10-Triacontenol aus Aceton umkristallisiert.

5 Fp. 55 °C; Ausbeute: 80 % d. Th.

IR: 3440 cm^{-1} (OH)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,80 - 2,40 (m, 55 H);
3,54 (t, CH_2OH ; $J = 6$ Hz)
5,20 - 5,45 (m, $\text{CH} = \text{CH}$)

10 D) Hydrierung zum Triacontanol

In einem Autoklaven wurden 7,6 g 10-Triacontenol in 60 ml Ethanol mit 0,5 g Palladium/Tierkohle als Katalysator bei 50 °C unter einem Wasserstoffdruck von 20 bar hydriert. Das Reaktionsgemisch wurde heiß dem Autoklaven entnommen und filtriert. Nach dem Abkühlen wurde das ausgefallene Triacontanol abfiltriert.
Ausbeute: 97 % d. Th.; Fp. 86 °C; Reinheit: 99,9 %

IR: 3420 cm^{-1} (OH)

11H-NMR (CDCl_3): 0,88 (t, CH_3 ; $J = 7$ Hz)
1,10 - 1,70 (m, 56 H)
3,64 (t, CH_2OH ; $J = 7$ Hz)

20

Beispiel 2

A) Herstellung von 1-Bromheptadecan aus Stearinsäure

Zu 0,75 Mol Stearinsäure und 0,47 Mol Quecksilber-II-oxid in 700 ml 1,1,2,2,-Tetrachlorethan wurden bei 80 - 85 °C im Verlauf von 1 Stunde 0,94 Mol Brom getropft. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die festen Anteile des Reaktionsgemisches durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde mit 500 ml 5gewichtsprozentiger Natriumhydroxidlösung versetzt und erneut filtriert. Die abgetrennte organische Phase des Filtrats wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen ...

30

und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ging das 1-Bromheptadecan im Ölpumpenvakuum bei 110 °C/0,7 mbar über.

Ausbeute: 95 % d. Th.

5 B) Herstellung von 13-Triacontenol aus 1-Bromheptadecan in einem Verfahrensschritt

- 0,1 Mol Triphenylphosphin und 0,1 Mol 1-Bromheptadecan in 100 ml Acetonitril wurden 40 Stunden lang zum Rückflußkochen erhitzt. Danach wurde das Acetonitril aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Dem Rückstand wurden 100 ml tert.-Butylmethylether zugegeben. Anschließend wurden unter Rühren bei 5 °C 0,1 Mol Natriummethylat in Form einer 30gewichtsprozentigen Lösung in Methanol rasch zugetropft. Die Mischung wurde 1 Stunde lang bei 20 °C gerührt und schließlich 5 Minuten lang auf 40 °C erwärmt. In die auf 10 °C abgekühlte Mischung wurde im Verlauf von etwa 30 Minuten eine Lösung von 0,1 Mol 13-Hydroxytridecanal getropft. Das Gemisch wurde 20 Stunden lang bei 50 °C gerührt. Danach wurde wie in Beispiel 1 C aufgearbeitet. Die Ausbeute an 13-Triacontenol mit Fp. 49 °C betrug 40 % d. Th.

IR: 3430 cm⁻¹ (OH)

¹H-NMR (CDCl₃): 0,80 - 2,50 (m, 55H)

3,57 (t, CH₂OH; J = 6 Hz)

25

5,20 - 5,50 (m, CH = CH)

C) Hydrierung von 13-Triacontenol zu Triacontanol

- In einem Autoklaven wurden 7,6 g 13-Triacontenol in 60 ml Ethanol mit 0,5 Palladium/Tierkohle als Katalysator bei 50 °C unter einem Wasserstoffdruck von 20 bar hydriert. Das Reaktionsgemisch wurde heiß dem Autoklaven entnommen und filtriert. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das ausgefallene Triacontanol abfiltriert.

...

Ausbeute: 96 % d. Th.

Fp. 85 °C; Reinheit: 97 %.

Die IR- und ¹H-NMR-Spektren waren mit denen des Produktes aus Beispiel 1 D identisch.

5 Beispiel 3

A) Herstellung von Eicosyltriphenylphosphoniumbromid aus 1-Eicosanol in einem Verfahrensschritt

In 0,1 Mol 1-Eicosanol wurde bei 130 °C 2 1/2 Stunden lang Bromwasserstoffgas eingeleitet. Danach wurden
10 100 ml Toluol zugegeben, mit 10gewichtsprozentiger Natriumcarbonatlösung neutralisiert und das vorhandene Wasser azeotrop abdestilliert. Nach Zugabe von 0,1 Mol Triphenylphosphin wurde die Mischung 40 Stunden lang
15 zum Rückflußkochen erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und auf die Hälfte seines Volumens eingeeengt. Das Eicosyltriphenylphosphoniumbromid wurde durch Zugabe von Ether ausgefällt und abfiltriert.
Ausbeute: 75 % d. Th.

B) Herstellung von 10-Triacontenol

20 Das erhaltene Phosphoniumsalz wurde wie in Beispiel 1 C beschrieben mit 10-Hydroxydecanal umgesetzt.

C) Hydrierung von 10-Triacontenol zu Triacontanol

Die Hydrierung erfolgte in Übereinstimmung mit Beispiel 1 D.

25 Beispiel 4

A) Herstellung von Eicosyltriphenylphosphoniumbromid aus 1-Eicosanol in einem Verfahrensschritt

0,1 Mol 1-Eicosanol und 0,2 Mol Bromwasserstoff in Form einer 48gewichtsprozentigen wässrigen Lösung wurden 3
30 Stunden lang zum Rückflußkochen erhitzt. Das Reaktions-

BAD ORIGINAL

gemisch wurde mit 0,07 Mol Natriumcarbonat neutralisiert. Nach Zugabe von 100 ml Toluol wurde das eingebrachte Wasser azeotrop abdestilliert. Nach Zugabe von 0,1 Mol Triphenylphosphin wurde die Mischung 40 Stunden lang
5 zum Rückflußkochen erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und auf die Hälfte seines Volumens eingeeengt. Das Phosphoniumsalz wurde durch Zugabe von Ether ausgefällt und abfiltriert.
Ausbeute: 52 % d. Th.

10 B) Herstellung von 10-Triacontenol

Das erhaltene Eicosyltriphenylphosphoniumbromid wurde wie in Beispiel 1 C beschrieben mit 10-Hydroxydecanal umgesetzt.

C) Hydrierung von 10-Triacontenol zu Triacontanol

15 Die Hydrierung wurde wie in Beispiel 1 D durchgeführt.

Beispiel 5

A) Herstellung von 10-Triacontenol aus 1-Eicosanol in einem Verfahrensschritt

In 0,1 Mol 1-Eicosanol wurden bei 130 °C 2 1/2 Stunden
20 lang Bromwasserstoffgas eingeleitet. Danach wurden 100 ml Toluol zugegeben, mit 10gewichtsprozentiger Natriumcarbonatlösung neutralisiert und das vorhandene Wasser azeotrop abdestilliert. Nach Zugabe von 0,1 Mol Triphenylphosphin wurde die Mischung 40 Stunden lang
25 zum Rückflußkochen erhitzt. Danach wurde das Toluol abdestilliert. Dem Rückstand wurden 100 ml tert.-Butylmethylether zugegeben. Unter Rühren wurden bei 5 °C 0,1 Mol Natriummethylat in Form einer 30gewichtsprozentigen Lösung in Methanol rasch zugetropft. Die Mischung
30 wurde 1 Stunde lang bei 20 °C gerührt und schließlich

...

5 Minuten lang auf 40 °C erwärmt. In die auf 10 °C abgekühlte Mischung wurde im Verlauf von etwa 30 Minuten eine Lösung von 0,1 Mol 10-Hydroxydecanal getropft. Das erhaltene Gemisch wurde 20 Stunden lang bei 50 °C gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch wie in Beispiel 1 C beschrieben aufgearbeitet.

Ausbeute: 50 %.

B) Hydrierung von 10-Triacontenol zu Triacontanol

Die Hydrierung wurde wie in Beispiel 1 D durchgeführt.

BAD ORIGINAL

THIS PAGE BLANK (USPTO)